Über
einige Ketone und Säuren des Diphenylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Richard Philippi
aus **Hamburg.**

ACAD. LIBRARY BIBL.

Rostock.
Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.
1910.

Referent: Professor Dr. Kunckell.

Dem Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0086

Einleitung.

Das Diphenylamin ist seinem Verhalten nach ein typischer Vertreter der Gruppe der aromatischen sekundären Amine. A. W. von Hofmann entdeckte im Jahre 1864 diese Base anläßlich seiner Untersuchungen des Anilinblaus, des Rosanilins und ähnlicher Farbstoffe. In Wasser ist dieses Amin fast unlöslich, während es sich leicht in Alkohol und Äther löst.

Das Diphenylamin und seine Homologen bilden sich durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin resp. dessen Homologen, auf 140°. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

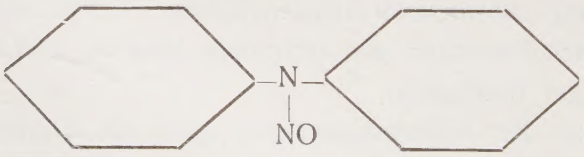
$$C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl = NH_4Cl + (C_6H_5)_2NH$$

Nach diesem Verfahren wird die Base technisch in grossen Mengen dargestellt. Nahezu quantitativ verläuft die Reaktion bei Anwendung substituierter Aniline und bietet daher ein bequemes Mittel zur Darstellung substituierter Diphenylamine. Einige andere Darstellungsweisen sind zwar noch bekannt, aber von geringer Wichtigkeit.

In der Anilinfarbentechnik spielt das Diphenylamin eine wichtige Rolle, es wird namentlich zur Darstellung orangegelber Azofarbstoffe verwendet. Im

Laboratorium bedient man sich desselben zum Nachweis von Salpetersäure.

Das Diphenylamin kann man auffassen als Anilin, in dem ein Wasserstoffatom der (NH_2)-Gruppe durch einen Phenylrest ersetzt ist. Während nun aber das Anilin eine starke Base ist, ist die basische Natur des Diphenylamins durch den Eintritt einer zweiten Phenylgruppe bedeutend abgeschwächt; zwar tritt das Diphenylamin mit starken Säuren noch zu Salzen zusammen, aber diese werden schon von Wasser sofort zersetzt. Man kann durch Waschen mit Wasser aus dem chlorwasserstoffsauren Salz jede Spur der Säure entfernen. Als sekundäre Base vermag das Diphenylamin ein Nitrosamin zu bilden. Meldola[1]) löste Diphenylamin in Essigsäure und leitete in der Kälte N_2O_3-Gas in die Lösung ein. Die sich ausscheidende kristallinische Verbindung löste sich mit tiefroter Farbe in Natronlauge, durch Ansäuern wurde ein gelbes kristallinisches Pulver abgeschieden. Das Nitrosodiphenylamin wurde von Witt[2]) durch Einwirkung von Äthylsalpetrigsäureester auf Diphenylamin bei niedriger Temperatur erhalten. Durch Reaktionen wurde bewiesen, daß dem gefundenen Körper folgende Konstitutionformel zukommt:

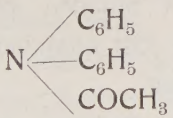


[1]) B. 11, 351.

[2]) B. 8, 855.

Da die Nitrosogruppe direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, muß man diesen Körper im Gegensatz zu der Klasse von Körpern, bei denen die Nitrosogruppe an Kohlenstoff gebunden ist, als Nitrosamin bezeichnen.

Das Imidwasserstoffatom ist ähnlich wie bei Anilin sowohl durch metallisches Kalium (Natrium) und Alkyl, als auch durch Säurereste ersetzbar. So wurde das Diphenylaminkalium von Merz und Weith[1]) dargestellt. Später in glatt verlaufender Weise von Roth[2]) durch Erhitzen von Diphenylamin und metallischem Kalium im evakuierten Kolben. Aus dem Diphenylaminkalium läßt sich in einfacher Weise durch Behandeln mit Halogenalkylen alkyliertes Diphenylamin darstellen. Der Ersatz des Imidwasserstoffatomes durch Säurereste geht glatt vonstatten. Merz und Weith[3]) stellten z. B. das Acetdiphenylamin



aus Diphenylamin und Acetylchlorid dar. Sie fanden für diese Verbindung, die durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt wurde, den Smp. 99,5°. Über eine bessere Methode zur Herstellung des Acetdiphenylamins berichtet Claus[4]). Man läßt am bequemsten Essigsäureanhydrid auf Diphenylamin im Verhältnis

[1]) B. 6, 1515.

[2]) J. f. pr. Chem. (2) 58, 467—68 Sept. 1898.

[3]) B. 6 II, 1511.

[4]) B. 14 II, 2365.

von 1 Mol. : 1 Mol. einwirken; die Umsetzung erfolgt quantitativ nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} N + CH_3 \cdot COOH.$$

Durch Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Äther erhält man farblose Kristalle vom Smp. 101 bis 103°. In ähnlicher Weise kann das Diphenylamid der Benzoesäure erhalten werden.

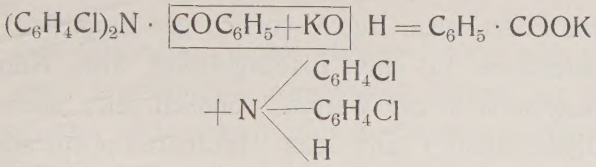
Die Wiederabspaltung des Säurerestes gelingt meist leicht. So gelang es mir, die in das Diphenylamin eingeführte Acetylgruppe (nach der oben angegebenen Methode Claus) durch Einwirken von Salzsäure wieder abzuspalten. Zu diesem Versuche erhitzte ich 1 g Acetdiphenylamin mit 20 ccm conc. Salzsäure im Einschmelzrohr 3—4 Stunden auf 150°. Das Acetdiphenylamin wurde fast quantitativ in das Diphenylamin zurückverwandelt.

Es gelingt leicht, Halogen in das Diphenylamin einzuführen. Ein p-Chlordiphenylamin wurde von Ikuta[1]) hergestellt. Er ging von dem Amidodiphenylamin aus und gelangte mittelst der Sandmeyerschen Methode zum p-Chlordiphenylamin. Ein Dichlordiphenylamin wurde von Claus und Schaale[2]) gefunden. Sie behandelten Benzoyldiphenylamin mit Phosphorpentachlorid. Es traten zwei Atome Chlor ein, und zwar wurde nicht das Benzoylsauerstoffatom

[1]) A. 243. 287.

[2]) B. 15, 1285.

durch Chlor ersetzt, sondern zwei Wasserstoffatome, der an das N-atom gebundenen Phenylreste substituiert. Auch durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von Benzoyldiphenylamin in Chloroform wurde dieselbe Verbindung erhalten. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 160° wurde kein Chlor entzogen, wohl aber erlitt die Verbindung eine Spaltung. Es bildete sich benzoesaures Salz und Dichlordiphenylamin.



Auf einfache Weise ist das Tetrachlordiphenylamin darstellbar[1]), indem man Chlorgas in eine Eisessiglösung von Diphenylamin leitet.

Es sei an dieser Stelle nur kurz erwähnt, daß in analoger Weise die betreffenden Bromverbindungen zu erhalten sind. Man kennt ein Dibromdiphenylamin[2]), ein Tetra-[3]), ein Hexa-[4]), ein Okto-[5]) und endlich ein Dekabromdiphenylamin[6]).

Ebenso gelingt es die Wasserstoffatome des Diphenylamins durch Nitrogruppen zu ersetzen. Über-

[1]) B. 8, 1040.
[2]) B. 15, 830.
[3]) A. 132, 166.
[4]) B. 8, 926.
[5]) B. 9, 1511.
[6]) B. 9, 1512.

gießt man das oben erwähnte Benzoyldiphenylamin[1]) mit gewöhnlicher kalter Salpetersäure und spaltet die Benzoylgruppe in angegebener Weise wieder ab, so erhält man ein p-Nitrodiphenylamin. Aus überschüssigem Anilin und Bromnitrobenzol erhält man die o-Verbindung[2]). Ein 2,4-(a)Dinitroderivat[3]) und zwei s-Derivate sind bekannt[4]). Von Trinitroderivaten kennt man zwei[5]), von denen für diese Abhandlung das symetrische $NH[C_6H_2(NO_2)_2]_2$ in Betracht kommt. Gnehm und Wyß[6]) erhielten es neben anderen Tetranitroderivaten, durch vorsichtiges Eingießen von Salpetersäure in eine Eisessiglösung von Nitrosodiphenylamin in der Wärme. Endlich seien noch das p.-Dipikrylamin[7]) und das Hexanitrodiphenylamin[8]) erwähnt.

Man sieht hieraus, eine wie reaktionsfähige Substanz das Diphenylamin ist. Meine Aufgabe war es, die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Diphenylamin, Acetdiphenylamin und auf homologe Verbindungen zu studieren. Ich habe festgestellt, daß Chloracetylchlorid auf genannte Verbindungen nach der Friedel-Crafts'schen Synthese mit gutem Erfolg einwirkt. So wurde besonders das Chloracetylacet-

[1]) A. 132, 167.
[2]) B. 23, 1840.
[3]) B. 3, 128.
[4]) B. 15, 828; A. 123, 167.
[5]) B. 11, 845; B. 18, 1997.
[6]) B. 10, 1319.
[7]) B. 17, 1250.
[8]) B. 7, 1249.

diphenylamin in reichlicher Menge erhalten. Läßt man auf aromatische Kohlenwasserstoffe oder auf manche Derivate derselben bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid aliphatische oder aromatische Säurechloride einwirken, so erhält man Ketone. Ein Wasserstoffatom wird durch den Säurerest ersetzt. Wendet man halogensubstituierte Säurechloride (Bromide) an, wie z. B. Chloracetylchlorid, Brompropionylbromid, Brombutyrylbromid etc., so lassen sich die entsprechenden Halogenketone darstellen.

Das Chloratom dieser Halogenketone tritt leicht mit dem Wasserstoff aromatischer Amine als Salzsäure aus. Ich erhielt Kondensationsprodukte mit solchen Körpern, so stellte ich mit Anilin das Acetdiphenylaminophenacylanilid dar.

$$C_6H_5N(COCH_3)\cdot C_6H_2\cdot COCH_2Cl + 2HHN\cdot C_6H_5 =$$

$$C_6H_5N(COCH_3)\cdot C_6H_4\cdot COCH_2\cdot HN\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl$$

Es war jetzt von Interesse, das Verhalten des Chloracetylacetdiphenylamins gegen Oxydationsmittel zu studieren. Ein mit Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung angestellter Versuch führte zu keinem Resultat. Das Produkt verharzte. Ein Versuch mit Wasserstoffsuperoxyd (100 %) ergab einen besseren Erfolg. Durch die in alkalischer Lösung vorgenommene

Oxydation erhielt ich eine Acetdiphenylamincarbonsäure folgender Konstitution:

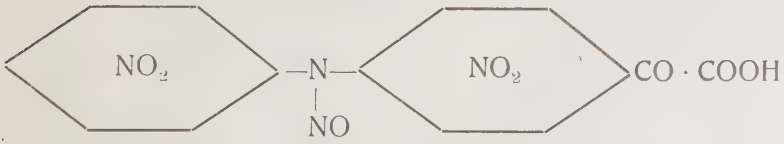
Diese Verbindung läßt sich auch als p.-Acetphenylaminobenzoesäure auffassen. Es wurde, wie dies bei durchgreifender Oxydation mit starken Mitteln bei aromatischen Verbindungen normal ist, die Seitenkette abgespalten. Die Carboxylgruppe ist direkt mit dem Benzolkohlenstoff verbunden. Die Säure ist in Wasser unlöslich. Sie schmilzt bei 171° und stellt ein kristallinisch weißes Pulver dar.

Verschiedene Versuche zur Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Chloracetylacetdiphenylamin, um zum Chloracetodiphenylamin zu gelangen, hatten nicht den erwünschten Erfolg. So wurde beim Erhitzen des Chloracetylacetdiphenylamins mit conc. Salzsäure im Rohr auf 110° dasselbe überhaupt nicht angegriffen. Der Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß die Verbindung völlig unverändert geblieben war. Aber schon beim Erhitzen im Rohr auf 130° trat Zersetzung ein. Der Körper färbte sich intensiv grün. Die Vermutung, daß ein Ringschluß (Acridinbildung) vor sich gegangen wäre, wurde durch weitere Untersuchung der Substanz widerlegt. Das Produkt war verkohlt und in keinem Lösungsmittel mehr löslich. Ähnliche Untersuchungen wurden mit der oben erwähnten

Säure vorgenommen. Ein Teil der Säure verkohlte gleichfalls, ein anderer blieb in der angewandten Salzsäure gelöst und bestand aus Diphenylamin. Sowohl die Acetylgruppe wie auch die Carboxylgruppe war mithin durch die Einwirkung von conc. Salzsäure unter Druck bei 130° abgespalten.

Die Säure vermag mit Metallen wohl ausgebildete Salze zu bilden, wie dies das Kupfersalz zeigt.

Läßt man die stärkste rauchende Salpetersäure auf Chloracetylacetdiphenylamin einwirken, so reagiert diese, wenn man für die nötige Kühlung sorgt, in mehrfacher Weise. Durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure wird nicht wie bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd die Chloracetylgruppe zu Carboxyl oxydiert, sondern es bildet sich hauptsächlich eine substituierte Amino-Benzoylameisensäure $NH_2 \cdot C_6H_4CO \cdot COOH$. Außerdem treten zwei Nitrogruppen in die Verbindung ein, sodaß ein Dinitroprodukt entsteht. Endlich wirkt die Salpetersäure noch in der Weise ein, daß die Acetylgruppe abgespalten wird, und eine Nitrosogruppe an ihre Stelle tritt. Das erhaltene Produkt hat demnach folgende Zusammensetzung:



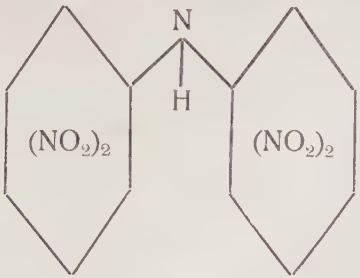
Die Stellung der beiden NO_2-Gruppen konnte ich leider nicht nachweisen. Ich habe die Verbindung Dinitrophenylnitrosoaminobenzoylameisensäure

genannt. Sie stellt ein gelbgrünes kristallinisches Pulver dar. Smp. 55—58°. Die Verbindung ist beim Erhitzen recht unbeständig, bei 55° fängt die Zersetzung an, bis bei 58° die Substanz völlig geschmolzen ist. Bringt man einen heißen Kupferdraht mit dem Körper in Berührung, so verpufft dieser sofort. Mit Wasser tritt eine Farbenveränderung auf. Die Substanz färbt sich rot. Bringt man einige Tropfen Lauge hinzu, so wird die Färbung intensiv blutrot. Die Substanz löst sich in Alkalilauge mit dunkelroter Farbe; sie färbt wie ein echter Farbstoff die animalischen und pflanzlichen Fasern gelbrot.

Um eine durchgreifendere Oxydation, als es durch Salpetersäure geschehen war, zu bewerkstelligen, behandelte ich die alkalische Lösung des eben beschriebenen Körpers mit 100 Vol.% gem Wasserstoffsuperoxyd. Es gelang mir auf diese Weise die Seitenkette vollständig zu zerstören und sie gegen die Carboxylgruppe auszutauschen. Gleichzeitig wurde durch die Natronlauge die Nitrosogruppe abgespalten und erhalten wurde p- (m.m.)-Dinitrophenylaminobenzoesäure. Der so erhaltene Körper hat einen bedeutend höheren Schmelzpunkt; er schmilzt bei 155°. Sonst weist er ähnliche Eigenschaften auf, wie die Verbindung, aus der er erhalten wurde. Er färbt sich nicht bei Zusatz von Wasser, wie es bei jener der Fall war, sondern erst auf Zusatz von Natronlauge tritt intensive Rotfärbung ein.

In Alkalilauge ist diese Säure leicht löslich, ebenso in Alkohol.

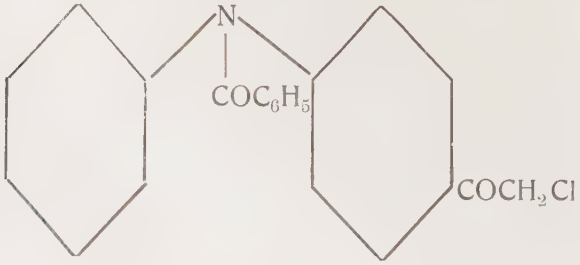
Sehr interessant ist das Verhalten des Chloracetyl-acetdiphenylamins gegen conc. Salpetersäure. In der Kälte findet gar keine Einwirkung statt, erwärmt man hingegen, so tritt bei etwa 80—90° heftige Reaktion ein. Die sich dunkelrot färbende Salpetersäure braust auf, es findet eine lebhafte Gasentwickelung statt, und die Temperatur steigt resp. hält sich auch ohne äußere Wärmezufuhr längere Zeit auf 94—97°. Beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln aus der salpetersauren Lösung aus. Die Untersuchung ergab, daß die Verbindung Tetranitrodiphenylamin ($C_6H_3[NO_2]_2)_2NH$) war; oben wurde diese Verbindung schon erwähnt. Durch diese Behandlung mit starker Salpetersäure (mit einer sogenannten Nitrirsäure, einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure, verbesserten sich die Ausbeuten) wurde sowohl die in das Diphenylamin eingeführte Acetyl-, als auch die Chloracetylgruppe vollständig abgespalten und eine symetrische Tetranitroverbindung erhalten.



Auch dieser Körper löst sich mit prachtvoll scharlachroter Farbe in Alkalilauge, allerdings tritt die völlige Lösung erst beim Erwärmen ein; es scheidet sich beim Erkalten ein rotbrauner Niederschlag ab,

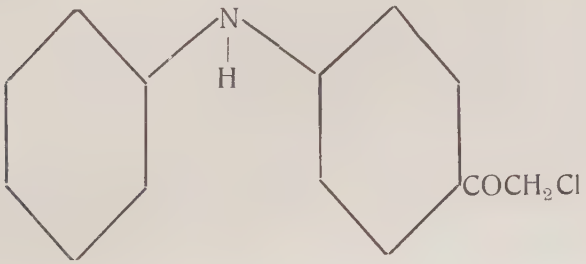
der bei Wasserzusatz wieder in das hellgelbe Tetranitrodiphenylamin zurückverwandelt wird, möglicherweise tritt eine Salzbildung bei diesem Vorgang ein, es gelang jedoch nicht, das Salz zu isolieren. Die färbenden Eigenschaften dieser Verbindung sind praktisch in der Färberei wohl nicht zu verwerten. Es tritt dieser Anwendung seine völlige Unlöslichkeit in Wasser entgegen. Aus Alkohol kann der Körper gut umkristallisiert werden, man erhält auf diese Weise hellgelbe durchsichtige Prismen.

Läßt man auf Benzoyldiphenylamin Chloracetylchlorid einwirken, so verläuft die Reaktion nicht nur in analoger Weise, wie bei der Einwirkung auf Acetdiphenylamin, indem ein Wasserstoffatom eines Phenylrestes durch die Chloracetylgruppe ersetzt wird, sondern es findet gleichzeitig eine Abspaltung der Benzoylgruppe statt. Ich erhielt zwei Verbindungen neben einander. Da ihre Löslichkeit in Alkohol sehr verschieden ist, gelingt es leicht, durch fraktionierte Kristallisation die beiden zu trennen und rein zu erhalten. Die Reaktion verläuft in der ersten Phase völlig analog wie bei der Bildung von Chloracetylacetdiphenylamin. Es entsteht das Chloracetylbenzoyldiphenylamin:



Dieser Körper schmilzt bei 165° und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in Form langer, feiner, etwas gelblich gefärbter Nadeln erhalten.

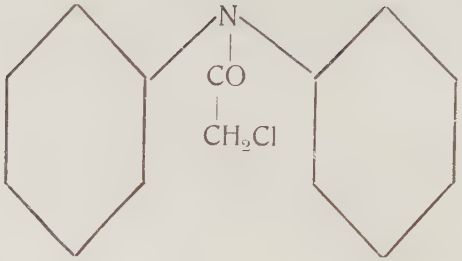
Die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure wirkt nun verseifend, unter Abspaltung von Benzoyl (wahrscheinlich als Benzoylchlorid) bildet sich das Chloracetyldiphenylamin.



Dieser Körper schmilzt bei 65°, ist im Gegensatz zu der ersten Verbindung äußerst leicht in Alkohol löslich und kristallisiert erst bei Zusatz von viel Wasser aus demselben in Form weißer, körniger Kristalle aus.

Die Auffindung dieser letzten Verbindung veranlaßte mich, zu untersuchen, ob Chloracetylchlorid direkt auf Diphenylamin einwirkt, und ob hierbei derselbe oder ein isomerer Körper entstehen würde. Ich fand, daß bei Anwendung der Friedel-Crafts'schen Synthese das Chloracetylchlorid derart auf Diphenylamin einwirkt, daß nicht ein Wasserstoffatom eines der beiden Phenylreste, sondern das Imidwasserstoffatom durch $CO \cdot CH_2Cl$ ersetzt wurde.

Ich erhielt



Chloracetdiphenylamin oder das Diphenylamid der Monochloressigsäure. Es stellt schöne farblose Kristalle dar, die bei 115° schmelzen. Die Chloracetylgruppe in dieser Verbindung ist durch Salzsäure leicht abspaltbar, ein Beweis, daß diese Gruppe direkt an das Stickstoffatom des Diphenylamins getreten ist.

Durch zwei Versuche wurde gezeigt, daß nicht allein Chloracetylchlorid auf das Acetdiphenylamin einwirkt, sondern auch halogenierte höhere Homologe in durchaus analoger Weise reagieren. Ich erhielt das α-Brompropionylacetdiphenylamin:

und mit α-Brombutyrylbromid ein Brombutyrylacetdiphenylamin

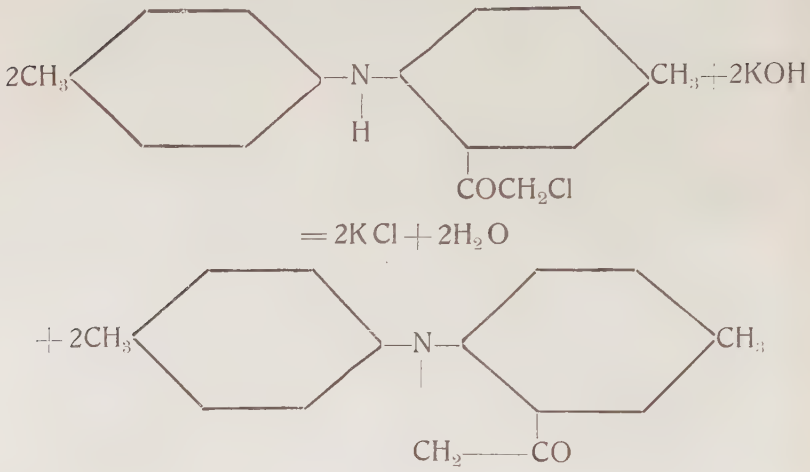
Beide stellen gut kristallisierende Verbindungen dar Mit der Verlängerung der Seitenkette dieser Ketone sinkt der Schmelzpunkt. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhielt ich dieselbe oben besprochene Acetdiphenylamincarbonsäure.

Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, ein zweites Chloracetyl in das Acetdiphenylamin einzuführen. So wurde diese Verbindung z. B. mit der doppelt berechneten Menge Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt, auch bei längerem Erhitzen trat nur immer ein Molekül Chloracetylchlorid in Reaktion, sodaß konstant das Chloracetylacetdiphenylamin erhalten wurde. Ebenso ergaben angestellte Versuche mit Acetylbromid negative Resultate. Das Acetylbromid wirkte weder in der Kälte noch in der Wärme auf Acetdiphenylamin ein, auch ein Überschuß des Bromides führte zu keinem anderen Resultate. Ich erhielt stets das Acetdiphenylamin unverändert zurück.

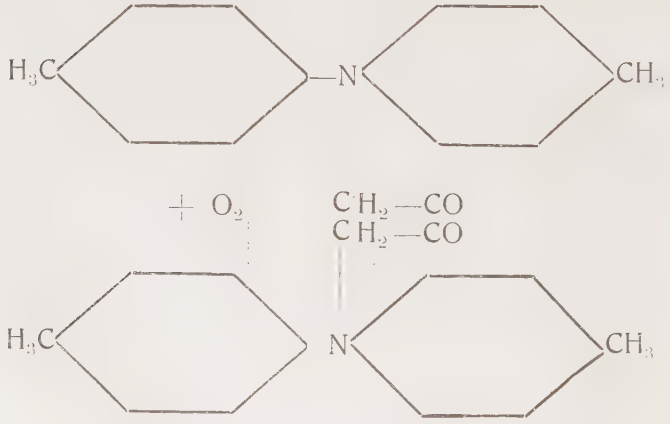
Bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acet-p-ditolylamin hoffte ich (trotzdem der Theorie nach die $CO \cdot CH_2Cl$-Gruppe im allgemeinen in die o-Stellung zum CH_3 tritt — nach den Erfahrungen von G. Treutler[1]) eine Substanz zu erhalten, die eine Chloracetylgruppe orthoständig zum NH der $p \cdot NHC_6H_5CH_3$-Gruppe enthielt, um durch diese Substanz zu einem N · p · Tolyldimethylindigo zu gelangen.

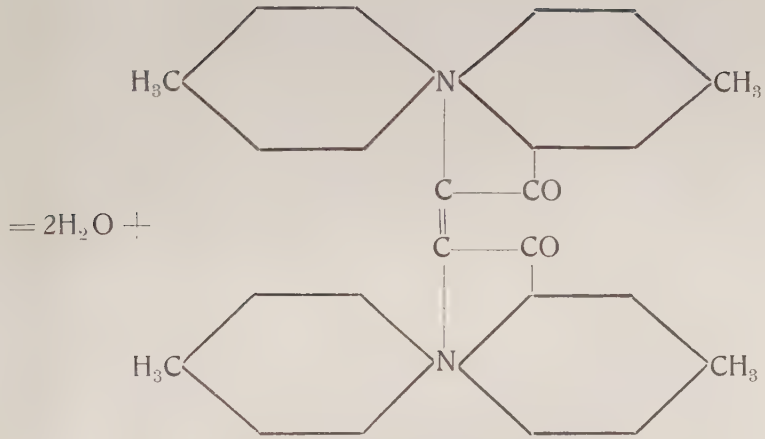
[1]) B. 33, 2644—54 (1900).

Die Bildung eines solchen Körpers war theoretisch folgendermaßen gedacht:

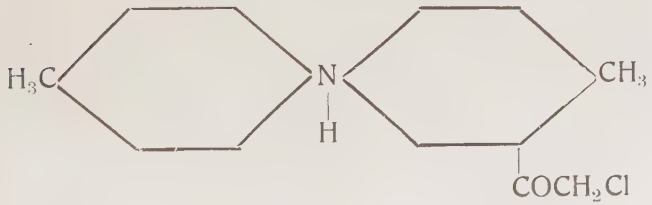


In der zweiten Phase sollten durch Oxydation der Luft zwei Molekühle Wasser austreten, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



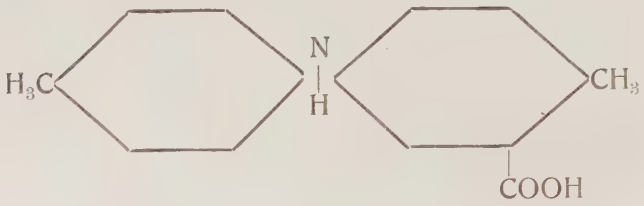


Dieser Körper stellt den theoretisch zu erwartenden Indigo dar. Allein die Chloracetylgruppe trat zu der CH_3-Gruppe in o-Stellung, sodaß ich unter Abspaltung der in das p-Ditolylamin eingeführten $CO \cdot CH_3$-Gruppe Chloracetyl-p-Ditolylamin erhielt.



Daß die Chloracetylgruppe in der Tat in dieser angegebenen Weise eintrat, geht daraus hervor, daß das erhaltene Produkt beim Behandeln mit Alkalilauge keinen intensiv gefärbten Körper lieferte, sondern eine harzige Substanz resultierte. Ferner erhielt ich durch

Oxydation in alkalischer Lösung mit 100 Vol. %igem Wasserstoffsuperoxyd eine Säure, nämlich:

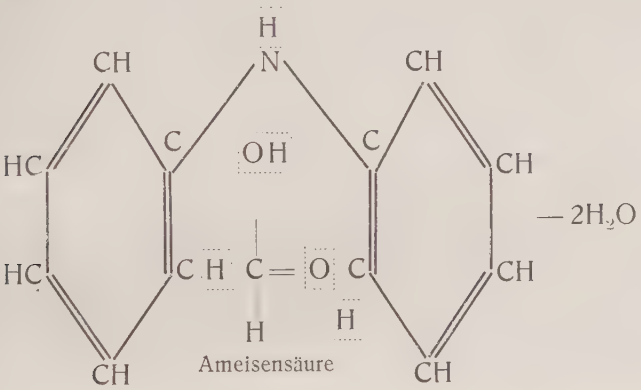


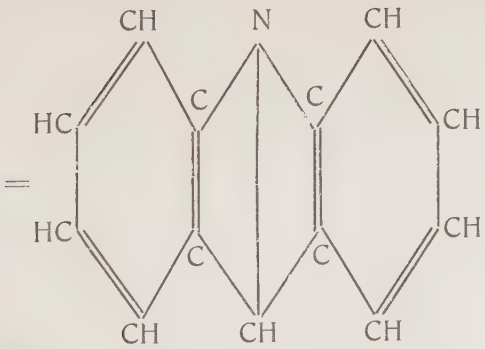
m-p-Tolylamino-o-Toluylsäure. Dieses stellt ein weißes, kristallinisches Pulver dar, das bei 60° schmilzt. Es war mir leider nicht möglich, das Chloracetyl-p-Ditolylamin kristallinisch zu bekommen. Es resultierte stets in Form eines Harzes. Die Analysen, wenn auch nicht innerhalb der Fehlergrenzen, lieferten doch befriedigende Resultate. Durch das erhaltene Oxydationsprodukt, dessen Kohlenwasserstoffbestimmungen der Berechnung durchaus entsprachen, ist die Zusammensetzung des Chloracetyl-p-Ditolylamin wohl hinreichend bewiesen. Gegen Nitrirsäure, in der Wärme angewandt, verhielt sich diese Verbindung anders als das Chloracetylacetdiphenylamin unter gleichen Umständen. Die Chloracetylgruppe wurde nicht völlig abgespalten, sondern in Carboxyl übergeführt. Es traten außerdem nur zwei Nitrogruppen in die Verbindung ein. Es wurde dinitrierte m (p-Tolylamino)-o-Toluylsäure erhalten.

Auch diese Verbindung zeigt die den Nitroprodukten dieser Körperklasse eigentümlichen Eigenschaften. Sie löst sich mit scharlachroter Farbe in

Natronlauge und fällt beim Ansäuern in dunkelroten Flocken wieder aus. Getrocknet liefert dieser Niederschlag ein kristallinisches Pulver von rotbrauner Färbung und dem Smp. 41°.

Bernthsen[1]) hat gezeigt, daß aus Ameisensäure, Diphenylamin und Chlorzink das einfache Acridin erhalten werden kann.

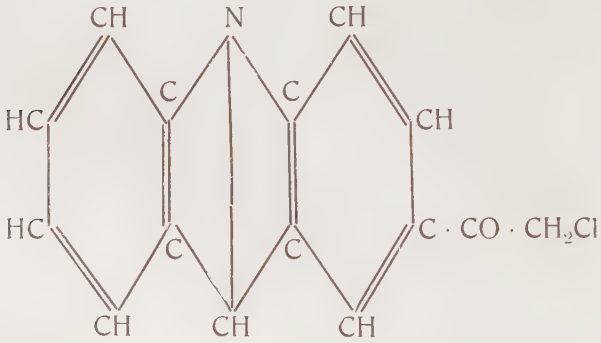




Versuche, substituierte Acridine zu erhalten, wurden gleichfalls angestellt, jedoch lieferten diese nur wenig

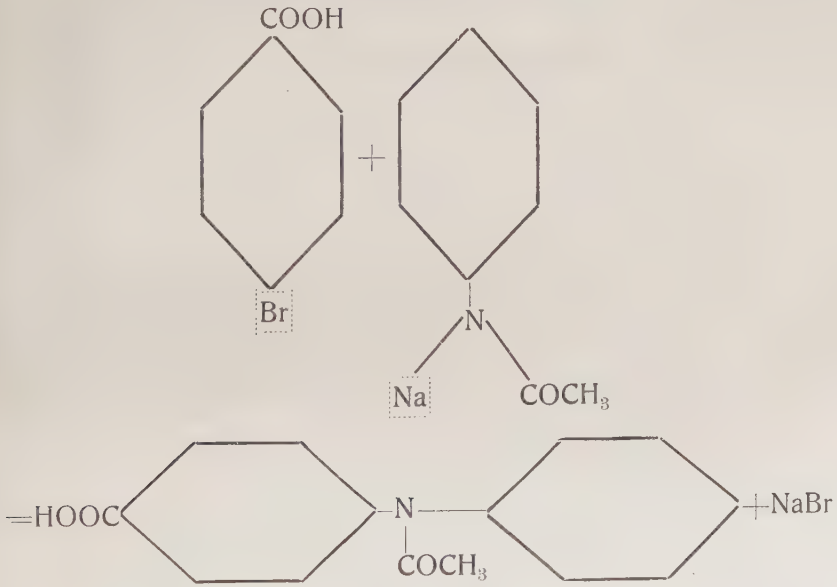
[1]) A. 224, 1.

befriedigende Resultate, indem die Ausbeuten minimal ausfielen. Besthorn und Curtman[1]) schlugen zur Darstellung von substituierten Acridinen eine andere Methode vor. Sie gelangten durch Verschmelzen der Diphenylaminderivate mit Chlorzink und Ameisensäure unter Druck im geschlossenen Rohr zu verhältnismäßig guten Ausbeuten. Ich habe analoge Versuche mit Chloracetylacetdiphenylamin angestellt, die Ausbeuten waren sehr gering, und die erhaltene Verbindung nicht gut charakterisiert. Ebensowenig gelangte ich zu befriedigenden Resultaten durch Anwendung von Chloroform, Chlorzink und Zinkoxyd, eine Methode, die von Fischer und Körner[2]) vorgeschlagen worden ist. Ich muß es dahingestellt sein lassen, ob das nach dieser Methode erhaltene braune Pulver (in minimaler Ausbeute erhalten) das erwartete Chloracetylacridin darstellt.



[1]) 24, 2040,
[2]) B. 17, 101.

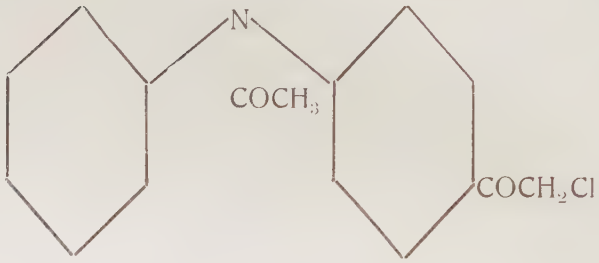
Um die Konstutition der von mir erhaltenen Säure zu beweisen, ging ich von Natriumacetanilid und der p-Brombenzoesäure aus. Ich hoffte, diese Verbindungen würden derart reagieren, daß unter Austritt von NaBr (Bromnatrium) der Anilinrest und der Säurerest zusammentreten würden:



Auf diese Weise würde Acetdiphenylamincarbonsäure der Theorie nach entstehen können. Die angestellten Versuche hatten nicht den erwünschten Erfolg. Es gelang nicht, das Bromatom durch $N(COCH_3)C_6H_5$ zu substituieren.

Experimenteller Teil.

Chloracetylacetdiphenylamin.



Diese Verbindung wurde nach der Friedel-Crafts'schen Synthese erhalten. Ich löste 5 g Acetdiphenylamin und 10 g Chloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff auf. In diese Lösung trug ich innerhalb von 5 Min. 20 g gepulvertes Aluminiumchlorid ein. Nachdem die erste heftige Reaktion beendet war, erhitzte ich das Produkt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler ca. eine Stunde lang. Die Reaktion ist beendet, wenn nur noch wenig Salzsäuregas entströmt, und die Lösung eine tiefrote Färbung angenommen hat. Nun destillierte ich den Schwefelkohlenstoff ab und goß das noch warme Gemisch vorsichtig in eiskaltes Wasser, das mit starker Salzsäure angesäuert war. Das sich sofort in dicken

Flocken abscheidende Keton filtrierte ich ab. In alkoholischer Lösung kochte ich dann das Keton eine Stunde mit Tierkohle am Rückflußkühler. Nach dem Filtrieren schied sich das Chloracetyl-Acetdiphenylamin in Gestalt schöner glänzender Schuppen aus. Sollten diese nicht rein weiß sein, so kristallisiert man nochmals aus Alkohol um. Die reine Verbindung schmilzt bei 161°.

Chlorbestimmung.
(Nach Carius.)

Berechnet für: $C_{16}H_{14}O_2NCl$: 12,33 % Chlor.
Gefunden: 12,30 % Chlor. 0,1713 g Substanz gaben 0,0852 g AgCl.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}O_2NCl$: 66,78 % C; 4,87 % H.
Gefunden: 66,54 % C; 4,97 % H. 0,1672 g Substanz gaben 0,4079 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

p-Acetphenylamino-Phenacylanilid.

$$C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO CH_2 \cdot NH C_6H_5$$

Die berechnete Menge frisch destillierten Anilins (2 Mol.) wurde mit einem molekularäquivalenten Teil Chloracetyl-Acetdiphenylamin in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Ich ließ erkalten; die kalte Lösung wurde in eiskaltes Wasser gegossen, und dieses mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Das Acetphenylaminophenacyl-

anilid schied sich in hellgelben Flocken aus. Nach dem Abfiltrieren wurde der Körper aus, mit etwas Wasser verdünntem Alkohol umkristallisiert. Smp. 113—114°.

Stickstoffbestimmung

(der im Schwefelsäureexsiccator getrockneten Substanz).

0,1678 g Substanz gaben 12,0 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für: $C_{22}H_{19}O_2N_2$: 8,14 % N
Gefunden: 8,23 % N.

p-Acetphenylamino-phenacyl-p-toluid.

$$C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

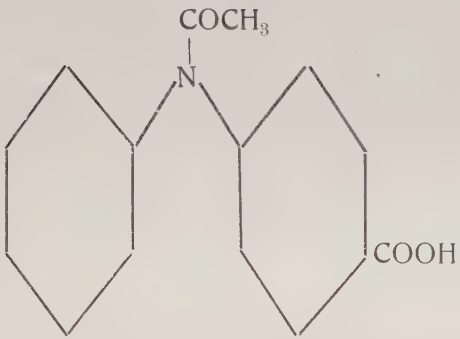
Die berechneten Mengen p-Toluidin und Chloracetyl-acetdiphenylamin wurden in absolutem Alkohol gelöst, gekocht und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das p-Acetphenylamino-phenacyl-p-toluid aus verdünntem Alkohol umkristallisiert stellt ein gelbrotes Pulver dar, das bei 107° schmilzt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1632 g Substanz gaben 0,4599 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

Berechnet für: $C_{23}H_{22}O_2N_2$: C = 77,09 %; H = 6,14 %
Gefunden: C = 76,85 %; H = 6,27 %

Acetdiphenylamincarbonsäure oder p-Phenylacetamino-benzoesäure.



Die Säure wurde durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhalten. 3—4 g Chloracetyl-acetdiphenylamin wurden in wenig Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und allmählich mit 30—40 ccm 100 Vol. %igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die Oxydation setzte beim Erwärmen ein und verlief bei einer Temperatur von 30 bis 40° ruhig, bei stärkerem Erwärmen brauste das Gemenge auf. Es mußte Sorge getragen werden, daß die Flüssigkeit stets alkalisch blieb, da sonst keine Reaktion eintrat. Die Oxydation war beendet, wenn alles bis auf einen geringen unlöslichen Schaum in Lösung gegangen war. Die filtrierte Lösung wurde stark abgekühlt und mit kalter Salzsäure vorsichtig unter Kühlen angesäuert. Bei einem Überschuß von Salzsäure fiel die Carbonsäure in weißen Flocken aus. War nicht für genügende Kühlung gesorgt, so ballten

sich dieselben zusammen und bildeten eine schwammartige Masse, die erst beim Trocknen im Exsiccator, auf Tonteller gestrichen, hart und spröde wurde. Um die Säure völlig rein zu erhalten, wurde sie in Ammoniak gelöst und wieder unter Kühlen durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein hartes kristallinisches Pulver dar, das bei 171° schmilzt.

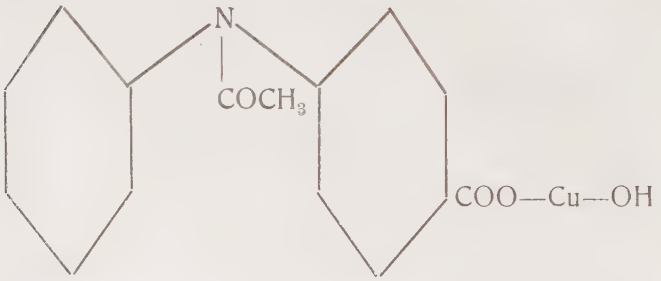
Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat in saurer wie in alkalischer Lösung gelangen nicht. Die Substanz schien sich zu zersetzen, und es resultierte ein harziges Produkt.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1784 g Substanz gaben 0,4600 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}O_3N$: C = 70,6%; H = 5,1%
Gefunden: C = 70,3%; H = 5,3%

Kupfersalz der Acetdiphenylamincarbonsäure.



Da die Acetyldiphenylamincarbonsäure in Wasser völlig unlöslich ist, gelang es leicht mit Hülfe des gleichfalls unlöslichen Kupfercarbonats, das in Wasser

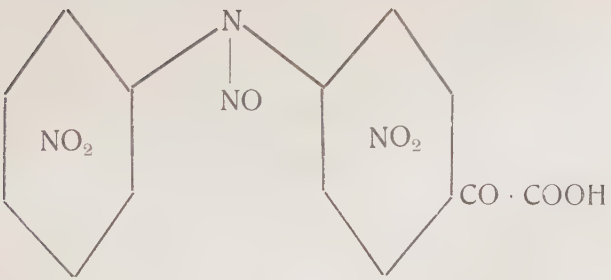
lösliche basische Salz herzustellen. Etwa eine Messerspitze Kupfercarbonat wurde mit ebensoviel Säure vermengt, mit Wasser übergossen und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem eingeengten Filtrat schied sich das gewünschte Kupfersalz in grünen Kristallen aus. Durch Glühen und Anfeuchten mit starker Salpetersäure wurde der organische Teil der Substanz zerstört, und CuO blieb zurück.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}O_4NCu$: 18,9 % Cu.

Abgewogene Substanz 0,0912 g nach dem Glühen 0,0231 g CuO gefunden.

Gefunden: 20,1 % Cu.

p-Nitroso-nitrophenylamino-nitrobenzoyl-ameisensäure.



In kalte stärkste rauchende Salpetersäure wurde allmählich unter Kühlung Chloracetyl-acetdiphenylamin eingetragen. Die Salpetersäure färbte sich hierbei dunkelrot, und es trat Temperaturerhöhung ein. Durch

Kühlung sorgte ich dafür, daß die Temperatur zwischen 15—18° blieb. Die klare Lösung wurde in eiskaltes Wasser unter fortwährendem Schütteln gegossen. Der sich bildende gelblich-grüne Schaum wurde von der Flüssigkeit abgehoben, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Tontellern im Exsiccator getrocknet. Das gelblich-grüne Pulver schmolz bei 55—58° unter Zersetzung.

Stickstoffbestimmung.

Berechnet für: $C_{14}H_8O_8N_4$: 15,55% N.

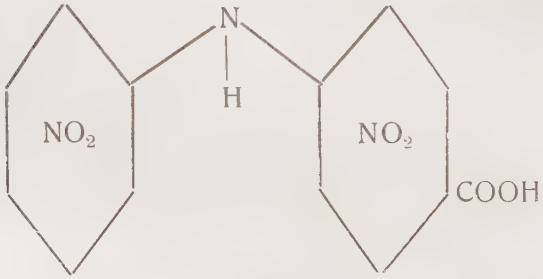
I) 0,1530 g Substanz gaben 19,8 ccm N bei 17° und 771 mm.

Gefunden: 15,15% N.

II) 0,1686 g Substanz gaben 22,9 ccm N bei 16° und 758 mm.

Gefunden: 15,71% N.

Nitro-p-phenyl-aminonitrobenzoesäure.



Unterwirft man die p-Nitrosonitrophenylaminonitrobenzoyl-ameisensäure einer weiteren Oxydation, so erhält man Nitro-p-phenyl-aminonitrobenzoesäure. Die Oxydation wurde mit starkem Wasserstoffsuperoxyd (100%) ausgeführt. Das zu oxydierende Produkt wurde in wenig

Wasser suspendiert, mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit 20—30 ccm 100 Vol. %igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die scharlachrote Lösung wurde nach dem Abfiltrieren von einem unlöslich gebliebenen Schaum unter Kühlen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; die neue Säure schied sich in braunroten Flocken ab. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand nochmals in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die braunrote Säure konnte durch Auswaschen mit Wasser rein erhalten werden. Sie stellt ein kristallinisches Pulver dar, das bei 155° schmilzt. In Alkohol, Äther, und Benzol ist sie leicht löslich.

Stickstoffbestimmung.

Berechnet für: $C_{13}H_9O_6N_3$: 13,9 % N.

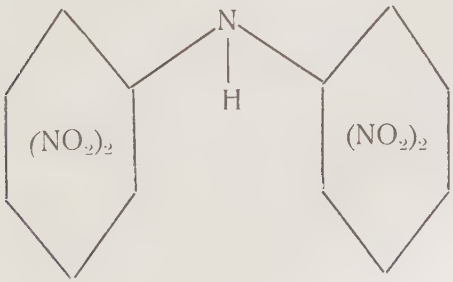
I) 0,1651 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 17° und 744 mm.

Gefunden: 13,42 % N.

II) 0,1178 g Substanz gaben 14,0 ccm N bei 14° und 760 mm.

Gefunden: 13,92 % N.

Tetranitrodiphenylamin.



30 g conc. Schwefelsäure wurden mit 20 g conc. Salpetersäure versetzt. In die so erhaltene Nitrirsäure wurde Chloracetyl-acetdiphenylamin eingetragen und die Lösung auf 90° etwa 2 Stunden lang erhitzt. Die Säure färbte sich zuerst gelbrot, später dunkelrot, während die Reaktion unter Gasentwicklung und unter Entweichen von Stickoxyden stattfand. Beim Erkalten schied sich das Tetranitrodiphenylamin in langen Nadeln, die durchsichtig und gelb aussahen, ab. Diese Nadeln wurden durch Filtrieren über Glaswolle von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten. Smp. konstant bei 190°. Gnehm und Wyß[1]) geben einen um zwei Grad höher liegenden Schmelzpunkt an.

Stickstoffbestimmung.

Berechnet für: $C_{12}H_7O_8N_5$: 20,06 % N.

I) 0,1402 g Substanz gaben 24,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

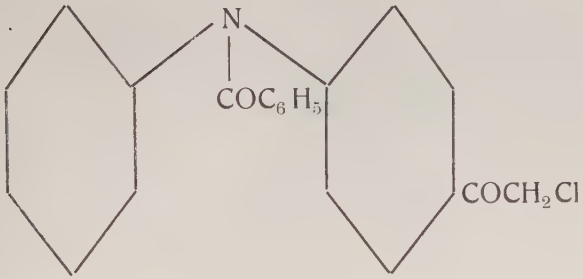
Gefunden: 20,15 % N.

II) 0,1768 g Substanz gaben 31,0 ccm N bei 16° und 758 mm.

Gefunden: 20,28 % N.

[1]) B. 10. 1319.

Chloracetyl-benzoyldiphenylamin.



5 g Diphenylamid der Benzoesäure und 12 g Chloracetylchlorid wurden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu dieser Lösung fügte ich innerhalb von ca. 10 Min. 20 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Unter Entwicklung von Salzsäuregas färbte sich die Flüssigkeit rot. Nach anderthalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, das noch warme Reaktionsprodukt ließ ich in mit Eisstücken versetztes Wasser langsam einfließen. Unter heftigem Aufspritzen zersetzte sich die Aluminiumdoppeltverbindung, die freien Ketone schieden sich braun und fest aus. Das Gemenge der beiden Körper wurde mit nicht zu wenig Alkohol aufgenommen und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten alkoholischen Lösung schied sich das Chloracetyl-benzoyldiphenylamin in Gestalt feiner Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich etwas gelblich gefärbte Kristalle, die konstant bei 165° schmolzen.

Chlorbestimmung.
(Nach Carius.)

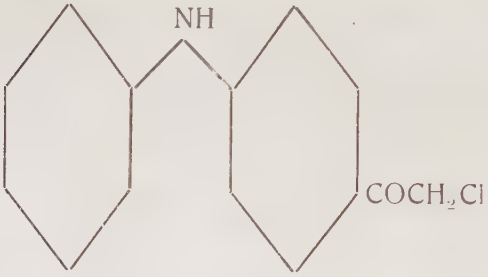
Berechnet für: $C_{21}H_{16}O_2NCl$: 10,14 % Cl.

0,2542 g Substanz gaben 0,1068 g AgCl.

Gefunden: 10,38 % Cl.

Die bei der ersten Kristallisation abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt, bis sich das

p-Chloracetyldiphenylamin.



in weißen Flocken abschied, diese wurden durch einige Tropfen Alkohol wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten kristallisierte das Chloracetyldiphenylamin in Form weißer derber Kristalle aus. Diese schmolzen konstant bei 65°.

Chlorbestimmung.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}ONCl$: 14,47 % Cl.

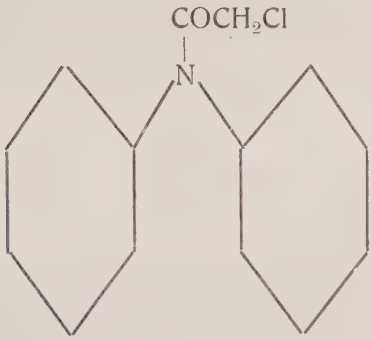
0,1370 g Substanz gaben 0,0798 g AgCl.

Gefunden: 14,38 % Cl.

Ein Versuch, die $COCH_2Cl$-Gruppe durch Salzsäure im Rohr abzuspalten, gelang nicht. Ich erhielt

bei 110° verkohlte Substanz, bei einem bei 90° angestellten Versuch blieb der größte Teil der angewandten Substanz unangegriffen.

Chloracet-diphenylamin.



Ich trug in eine Lösung von 5 g Diphenylamin, 10 g Chloracetylchlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff, 20 g Aluminiumchlorid ein, erwärmte auf dem Wasserbade und behandelte das Produkt in genau derselben Weise, wie oben geschildert wurde; ich erhielt so ein grünes, harziges Produkt. Dieses wurde zuerst auf Tontellern getrocknet, hierauf in Ligroin gelöst und etwa 2 Stunden lang mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Chloracetdiphenylamin in Gestalt schöner, farbloser, regulärer Kristalle aus, die konstant bei 115° schmolzen. Die Abspaltung der $COCH_2Cl$-Gruppe wurde durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 110° bewerkstelligt. Nach 3—4stündigem Erhitzen erhielt ich Diphenylamin in fast quantitativer Ausbeute.

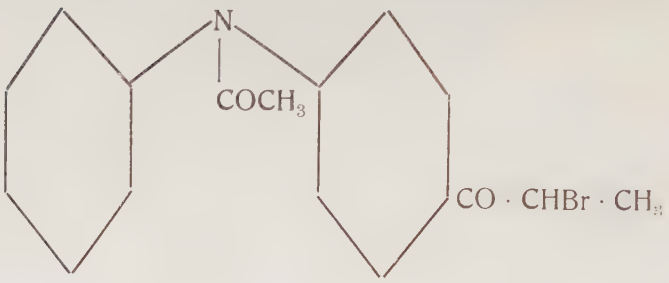
Chlorbestimmung.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}ONCl$: 14,5 % Cl.

0,1781 g Substanz gaben 0,1035 g AgCl.

Gefunden: 14,4 % Cl.

p-α-Brompropionyl-acetdiphenylamin



wurde in durchaus analoger Weise wie das Chloracetylacetdiphenylamin dargestellt. Auf 10 g Acetdiphenylamin 20 g Brompropionylbromid in 40 g Schwefelkohlenstoff ließ ich 40 g Aluminiumchlorid einwirken. Das freie Keton konnte leicht rein durch Umkristallisieren aus Alkohol gewonnen werden. Die seidenglänzenden Kristalle schmolzen bei 139°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Ligroin und verhält sich dem Chloracetyl-acetdiphenylamin sehr ähnlich.

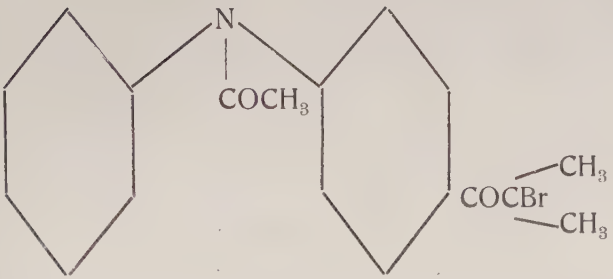
Brombestimmung.

Berechnet für: $C_{17}H_{16}O_2NBr$: 23,11 % Br.

0,2357 g Substanz gaben 0,1276 g AgBr.

Gefunden: 23,08 % Br.

p-Bromisobutyryl-acetdiphenylamin.



Wendet man anstelle des Brompropionylbromids Brom-α-butyrylbromid an und verfährt im übrigen in genau derselben Weise, so erhält man das Brom-α-butyryl-acetdiphenylamin. Der Körper kristallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten derben Kristallen, die bei 129° schmelzen. Auch dieser Körper ähnelt dem Chloracetyl-acetdiphenylamin in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und in seinen sonstigen Eigenschaften.

Brombestimmung.

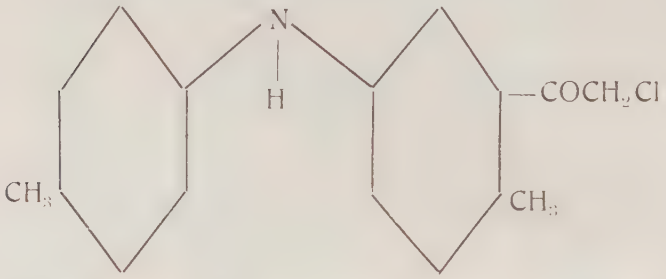
Berechnet für: $C_{18}H_{18}O_2NBr$: 22,21 % Br.

0,3449 g Substanz gaben 0,1802 g AgBr.

Gefunden: 22,24 % Br.

Diese beiden letzterwähnten Verbindungen lieferten ebenso wie das Chloracetyl-acetdiphenylamin gute Ausbeuten, wenn diese auch nicht ganz so befriedigend waren, wie bei jenem Körper.

p-Methyl-m-chloracetylphenyl-p-toluidin

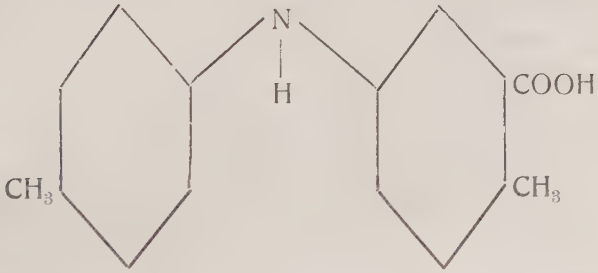


entstand durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acet-p-di-tolylamin. Bei diesem Versuch wurde nur ein Produkt erhalten; die bei der Friedel-Crafts'schen Synthese entstehende Salzsäure wirkte abspaltend auf die Acetylgruppe. Das in kaltes Wasser gegossene Reaktionsprodukt schied sich in Öltropfen ab, nach längerem Stehen und unter Aufgießen von frischem Eiswasser wurde der Körper braun und harzig, sodaß er abfiltriert werden konnte. Die Versuche stellte ich sowohl in der Kälte als auch unter Erwärmen auf dem Wasserbade an, das erhaltene Produkt verhielt sich in beiden Fällen gleich. Auch ein Überschuß von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid wirkte nicht weiter auf das Acet-p-di-tolylamin ein. Der Körper ist in Äther, Chloroform, Alkohol, Ligroin und Benzol leicht löslich, konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden. Zur Reinigung wurde er in Äther aufgenommen, nach dem Abfiltrieren von einem in Äther unlöslichen harzigen Rückstand wurde der Äther verdunstet und die Substanz unter gelindem Erwärmen getrocknet.

Chlorbestimmung.

Berechnet für: $C_{16}H_{16}ONCl$: 12,96 % Cl.
I) 0,2598 g Substanz gaben 0,1466 g AgCl.
Gefunden: 13,93 % Cl.
II) 0,1862 g Substanz gaben 0,1072 g AgCl.
Gefunden: 14,22 % Cl.

m-p-Tolylamino-o-toluylsäure.



Diese Säure wurde durch Oxydation des p-Methyl-m-chloracetylphenyl-p-toluidin erhalten. Der harzige Körper wurde mit wenig Wasser angefeuchtet, nach dem Zusatz einiger Tropfen Natronlauge wurde allmählich starkes (100 Vol. %iges) Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben. Zur Oxydation von 2—3 g Ausgangsmaterial wurden 20—25 ccm 100%iges Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Unter Beachtung, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte, wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Ein zu starkes Erwärmen hatte zur Folge, daß der Körper sich zusammenballte und der Verbrauch von Wasserstoffsuperoxyd gesteigert werden mußte. Nachdem von einem unlöslichen Schaum abfiltriert war, konnte die Säure durch vorsichtiges Ansäuern in der

Kälte mit Salzsäure als weißer Niederschlag erhalten werden. Zur Reinigung wurde dieser wieder in Natronlauge gelöst und nochmals durch Ansäuern gefällt. Auf Tontellern getrocknet, wurde der anfangs schwammige Körper hart und konnte zerpulvert werden. Das weiße kristallinische Pulver schmilzt bei 59—60°, ist in Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich, konnte aber aus keinem Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht werden, da der Körper sehr leicht harzig wird.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

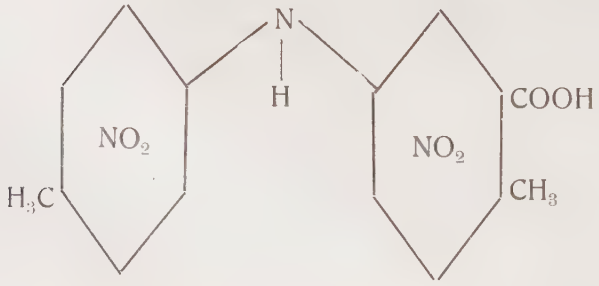
Berechnet für: $C_{15}H_{15}O_2N$: 74,69 % C; 6,22 % H.

Gefunden: C = 74,5 %, H 6 · 4 %.

0,1713 g Substanz gaben 0,4727 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.

Bei der oben angegebenen Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bleiben die beiden (CH_3)-Gruppen bestehen. Es ist jedoch anzunehmen, daß durch stärkere Oxydationsmittel, wie z. B. durch Kaliumpermanganat, auch diese Gruppen in Carboxyl übergeführt werden würden.

Dinitro-p-Tolylamino-o-toluylsäure.



Behandelt man Chloracetyl-p-ditolylamin mit einer Nitrirsäure (ein Teil conc. Salpetersäure zu anderthalb Teilen conc. Schwefelsäure), so tritt beim Erwärmen auf 90° Gasentwicklung auf, und die Reaktion setzt sich eine Zeitlang ohne weitere Wärmezufuhr fort. Ich erwärmte etwa 2 Stunden lang, ließ hierauf erkalten und goß die Flüssigkeit in eiskaltes Wasser. Die Säure schied sich in braunroten Flocken ab, wurde abfiltriert und in Natronlauge gelöst. Die scharlachrote Lösung wurde wieder angesäuert, durch nochmaliges Auflösen der abgeschiedenen Säure und Wiederholung der Operation wurde die Dinitro-p-tolylaminotoluylsäure in reinem Zustande gewonnen. Sie schmilzt bei 41° und stellt ein rotbraunes Pulver dar. Auch diese Säure ist in der Wärme recht unbeständig, sie ist zwar in Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich, doch gelingt es nicht, sie aus einem Lösungsmittel kristallinisch zu erhalten. Überließ ich die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhielt ich keine Kristalle, sondern nur harzige Rückstände.

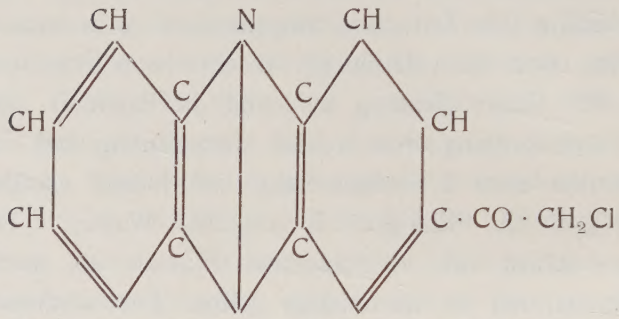
Stickstoffbestimmung.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}N_3O_6$: 12,68 % N.

0,1234 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 16° um 762 mm.

Gefunden: 12,82 % N.

Chloracetylacridin.



5 g Chloroform, 5 g Chloracetyl-acetdiphenylamin, 5 g Chlorzink und 2,5 g Zinkoxyd wurden im Einschmelzrohr auf 200—210° erhitzt. Den Röhreninhalt löste ich in heißem Alkohol, verdampfte letzteren fast vollständig und goß den Rückstand in kaltes Wasser. Es schieden sich braune Flocken aus, diese wurden abfiltriert und mit viel Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ausgekocht. Das Acridinderivat ging in Lösung, ein Harz blieb zurück. Die Lösung wurde heiß abfiltriert, beim Erkalten schied sich das Acridin in Flocken aus. Ich versetzte mit Natronlauge und ätherte solange aus, bis der Äther nur noch schwache Fluoreszenz zeigte. Die Ätherlösung wurde mit festem Alkali entwässert, filtriert und der Verdunstung überlassen. Das braune etwas harzige Produkt wurde in Toluol gelöst. Nach dem Verdunsten des Toluols wurde der Rückstand mit wenig Äther ausgewaschen, es resultierte ein hellbraunes Pulver, das bei 134° konstant schmolz. Die Ausbeute war sehr minimal, sodaß es mir leider nicht möglich war, die Substanz zu analisieren. Ein analoger Versuch

wurde mit Ameisensäure anstelle des Chloroforms ausgeführt. Ich löste den Röhreninhalt nach dem Erhitzen auf 200—210° in starker Salzsäure, kochte aus und goß die über Asbest filtrierte Lösung in Wasser. Hierbei schied sich das nicht in Reaktion getretene Chloracetyl-acetdiphenylamin aus. Aus dem Filtrat fällte ich das Acridinderivat mit Alkali und behandelte die ausgeschiedenen Flocken in der oben angegebenen Weise. Auch bei dieser Methode blieb die Ausbeute äußerst minimal.

Versuch eines Konstitutionsbeweises der Acetdiphenylamincarbonsäure.

Molekulare Mengen p-Brombenzoesäure und Natriumacetanilid wurden im Rohr auf 110° 4 Stunden lang erhitzt. Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt. Der Röhreninhalt enthielt brombenzoesaures Natrium und Acetanilid; Bromnatrium konnte nicht nachgewiesen werden. In analoger Weise verlief ein Versuch mit p-brombenzoesaurem Natrium und Natriumacetanilid. Ein inniges Gemenge von p-brombenzoesaurem Natrium und Natriumacetanilid wurde auf dem Ölbade bis auf 252° erhitzt. Bei dieser Temperatur fing das Gemenge an, sich zu zersetzen und zu verkohlen, trotzdem gelang es mir nicht NaBr nachzuweisen. Bei niederen Temperaturen konnte ich brombenzoesaures Natrium und Natriumacetanilid unverändert nachweisen. Es gelang aber, wie schon in der Einleitung angegeben, so nicht die Acetdiphenylamincarbonsäure synthetisch zu erhalten.